

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-236861

(43)Date of publication of application : 26.08.2003

(51)Int.Cl.

B29C 41/12
B29C 41/52
C08J 5/18
// B29K 79:00
B29L 7:00
C08L 79:08

(21)Application number : 2002-038287

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.2002

(72)Inventor : ITO TOSHINAO
KANESHIRO NAGAYASU
AKAHORI RENICHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably and inexpensively enhancing the elastic modulus of a polyimide film and reducing the coefficient of linear expansion thereof without changing a composition of polyamic acid being a precursor or altering a manufacturing apparatus.

SOLUTION: When a gel film containing 50-300% of a residual volatile component is heated in a heating oven in such a state that the end parts thereof are fixed, the heating start temperature of the gel film is set to 200-400° C to make it possible to increase the double refraction in the thickness direction of the film as compared with a conventional method. The polyimide film thus obtained has a higher elastic modulus and a lower coefficient of linear expansion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-236861

(P2003-236861A)

(43) 公開日 平成15年8月26日 (2003.8.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	4 F 0 7 1
41/52		41/52	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-38287 (P2002-38287)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 伊藤 利尚

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(72) 発明者 金城 永泰

京都府宇治市神明宮東23-100

(72) 発明者 赤堀 廉一

滋賀県大津市雄琴北2-23-6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 前駆体であるポリアミド酸の組成を変え
ることなく、あるいは製造装置に変更を加えること
なく、安定的にかつ安価にポリイミドフィルムの弾
性率上げる、及び線膨張係数を小さくする方法を提
供する。

【解決手段】 50～300%の残揮発成分を含むゲル
フィルムを、その端部を固定して加熱炉にて加熱す
る際、その加熱開始温度を200～400℃の範囲にす
ることにより、従来の方法よりも厚み方向の複屈折
をより高くすることができる。これにより得られる
ポリイミドフィルムは、より高弾性率かつ低線膨張
係数を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミド酸、脱水剤、閉環触媒、および有機溶媒からなるポリアミド酸混合溶液を支持体上にキャストし、自己支持性を有するまで部分的に硬化及び／または乾燥されたフィルム（以下ゲルフィルムという）を形成するキャスト工程と、上記ゲルフィルムの端部を固定して熱処理を施すテンター加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法において、前記ゲルフィルムの残揮発成分率およびテンター加熱工程での初期温度設定を制御することにより、弾性率と線膨張係数を制御することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項2】ポリアミド酸、脱水剤、閉環触媒、および有機溶媒からなるポリアミド酸混合溶液を支持体上にキャストし、自己支持性を有するまで部分的に硬化及び／または乾燥されたフィルム（以下ゲルフィルムという）を形成するキャスト工程と、上記ゲルフィルムの端部を固定して熱処理を施すテンター加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法において、前記ゲルフィルムの残揮発成分率およびテンター加熱工程での初期温度設定を制御することにより、1.0GPa以内の範囲で弾性率を高める、あるいは4ppm以内の範囲で線膨張係数を低下させることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項3】前記ゲルフィルムの残揮発分率が50～300重量％であり、かつ前記テンター加熱工程での初期温度を200～400℃に設定することを特徴とする請求項1または2記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項4】請求項3記載のポリイミドフィルムの製造方法において、前記ゲルフィルムの残揮発成分率が50～150重量％の場合、前記テンター加熱工程での初期温度を250～400℃に設定することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項5】請求項3記載のポリイミドフィルムの製造方法において、前記ゲルフィルムの残揮発成分率が150～300重量％の場合、前記テンター加熱工程での初期温度を200～350℃に設定することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項6】ポリアミド酸が、主として芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを原料モノマーとし、これらの重縮合反応より得られ、パラフェニレンジアミンを、全芳香族ジアミン成分中20モル％以上65モル％以下の割合で用いてなることを特徴とする、請求項1乃至請求項5記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項7】請求項1乃至請求項6に記載の方法により製造された、複屈折が0.15以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドフィル

ムの製造方法において、従来の方法よりも高弾性かつ低線膨張係数を実現し得る方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドフィルムは、耐熱性、絶縁性、耐溶剤性および耐低温性等を備えており、コンピュータ並びにIC制御の電気・電子機器部品材料の支持体として広範に用いられている。

【0003】近年、コンピュータ並びにIC制御の電気・電子機器の小型化・軽量化が進み、配線基板やICパッケージ材料も小型化・軽量化が求められるようになっている。これらに施される配線パターンも細密になり、フレキシブルプリント配線板やTAB用キャリアテープ等に用いられるポリイミドフィルムについてもより高い寸法安定性が求められるようになってきた。

【0004】寸法安定性の重要な特性の一つである弾性率を高めるためには、ジアミン成分としてパラフェニレンジアミンといった剛直な構造を有するモノマーすなわち直線性の高いジアミンを用いれば良いことは従来から広く知られており、例えば特開平1-13242号公報では無水ピロメリット酸、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンの3成分系ポリイミドの例が記載されている。ところが剛直で直線性の高いモノマーを多量に用いれば、フィルムの線膨張係数は低くなりすぎて、銅箔など金属箔と貼り合わせてなる用途には適さなくなる。また一般に剛直で直線性の高いモノマーを用いると、フィルムの柔軟性が失われ、フレキシブルプリント配線板としての利点の一つである折り曲げ可能という点に難が生じる。さらに弾性率を高めるために例えば特開昭61-111359号公報では、3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を加えた4成分系ポリイミドが記載されている。ところが、モノマー成分数を増やすことにより、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の重合工程が複雑となり、生産性に難がある。また、特殊なモノマーを用いなければならず、コスト的に不利な場合もある。また、特開平1-20238号公報では、延伸により物性を改良する試みが示されている。ところが製造工程に煩雑な延伸装置を導入する必要があり、またポリイミドの種類によっては延伸処理の途中でフィルムが破断しやすいという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の従来技術における問題点の解決を課題とした結果達成されたものである。つまり、コスト増、工程の煩雑化、生産性の低下などを招くことなく、より高弾性かつ低線膨張係数を具備し、益々高精密化されるフレキシブルプリント配線板のベースフィルム、カバーレイフィルム、あるいはTAB用キャリアテープのベースフィルムとして好適に用いられるポリイミドフィルムの製造方法を提供することにある。そのため本発明者らは、前駆体であるポリ

アミド酸を部分的に硬化及び／または乾燥してなり、自己支持性を有するいわゆるゲルフィルムについて、

(1) 特定の残揮発成分率にすべく硬化及び／または乾燥すること、および(2) その後の加熱処理において特定の温度条件で加熱を開始すること、に注目し、上記

(1)、(2)の条件により、弾性率と線膨張係数を制御し得ることに想到したのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明にかかるポリイミドフィルムの製造方法の要旨とするところは、ポリアミド酸、脱水剤、閉環触媒、および有機溶媒からなるポリアミド酸混合溶液を支持体上にキャストし、自己支持性を有するまで部分的に硬化及び／または乾燥されたフィルム（以下ゲルフィルムという）を形成するキャスト工程と、上記ゲルフィルムの端部を固定して熱処理を施すテンター加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法において、前記ゲルフィルムの残揮発成分率およびテンター加熱工程での初期温度設定を制御することにより、弾性率と線膨張係数を制御することにある。

【0007】また、本発明にかかるポリイミドフィルムの製造方法の要旨とするところは、ポリアミド酸、脱水剤、閉環触媒、および有機溶媒からなるポリアミド酸混合溶液を支持体上にキャストし、自己支持性を有するまで部分的に硬化及び／または乾燥されたフィルム（以下ゲルフィルムという）を形成するキャスト工程と、上記ゲルフィルムの端部を固定して熱処理を施すテンター加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法において、前記ゲルフィルムの残揮発成分率およびテンター加熱工程での初期温度設定を制御することにより、1.0 GPaの範囲内で弾性率を高める、或いは、4 ppm以内の範囲内で線膨張係数を低下させることにある。

【0008】また、上記ポリイミドフィルムの製造方法において、ゲルフィルムの残揮発成分率が50～300重量%であり、かつテンター加熱工程での初期温度を200～400℃に設定することにある。

【0009】また、上記ポリイミドフィルムの製造方法において、ゲルフィルムの残揮発成分率が50～150重量%の場合は前記テンター加熱工程での初期温度を250～400℃に設定すること、あるいは、ゲルフィルムの残揮発成分率が150～300重量%の場合、前記テンター加熱工程での初期温度を200～350℃に設定することにある。

【0010】また、上述のポリイミドフィルムの製造方法において、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が、主として芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを原料モノマーとし、これらの重縮合反応より得られ、パラフェニレンジアミンを、全芳香族ジアミン成分中20モル%以上65モル%以下の割合で用いることにある。

【0011】さらに、本発明にかかるポリイミドフィルムの要旨とするところは、上述のポリイミドフィルムの製造方法により得られる、複屈折が0.15以上であることを特徴とするポリイミドフィルムにある。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリイミドフィルムの製造方法についてその実施の形態の一例に基づき説明する。

【0013】本発明に用いられるポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも1種と芳香族ジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。これらのポリアミド酸溶液は通常15～25wt.%の濃度で得られる。この範囲の濃度である場合に適当な分子量と溶液粘度を得る。

【0014】また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、本発明におけるイミド化には、化学キュア法を好適に用いることができる。化学キュア法とは、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される脱水剤と、β-ピコリン、イソキノリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される閉環触媒とを作用させる方法である。化学キュア法に熱キュア法を併用してもよい。イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ等により、変動し得る。

【0015】ここで、本発明にかかるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸に用いられる材料について説明する。

【0016】本ポリアミド酸に使用される適当な酸無水物は、ピロメリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)及びそれらの類似物を含み、これらを単独または、

任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0017】これらのうち、本発明において最も適当な酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)であり、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0018】本ポリアミド酸に使用し得る適当なジアミンは、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキサイド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル N-フェニルアミン、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、及びそれらの類似物を含み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0019】これらジアミンにおいて本発明では、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンを併用することが好ましいが、特に、弾性率の向上と金属並みの低線膨張係数を実現するためには、p-フェニレンジアミンが全ジアミン成分中、20モル%以上65モル%以下で用いることが好ましく、さらには25モル%以上50モル%以下が好ましい。この範囲を下回ると、本発明の効果を得られない傾向がある。また、この範囲を上回ると、線膨張係数が小さくなりすぎる傾向にあり、金属層が接着剤を介してあるいは直接積層されてなるフレキシブルプリント配線板などの用途には適さなくなる。

【0020】ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒はアミド系溶媒であるが、とりわけ、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどが特に好ましく用い得る。

【0021】また、イミド化を化学キュア法により行ための、本発明にかかるポリアミド酸に添加する脱水剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物が挙げら

れる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸等の脂肪族無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用い得る。脱水剤の量としては、ポリアミド酸有機溶媒溶液100部に対して1~80部、好ましくは5~70部、さらに好ましくは10~50部の割合で用い得る。

【0022】また、イミド化を効果的に行うためには、脱水剤と閉環触媒を同時に用いることが好ましい。閉環触媒としては脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用い得る。具体的にはキノリン、イソキノリン、β-ピコリン、ビリジン等、およびこれらの混合物が好ましく用いられる。触媒の量としてはポリアミド酸有機溶液100部に対して0.1~30部、好ましくは0.5~20部、さらに好ましくは1~15部の割合で用い得る。少なすぎるとイミド化率が好適な範囲よりも小さくなる傾向があり、多すぎると硬化が速くなり、支持体上に流延するのが困難となる。

【0023】具体的に本発明を説明する。脱水剤及び閉環触媒を低温でポリアミド酸の有機溶媒溶液中に混合し、引き続いてこのポリアミド酸有機溶媒溶液をガラス板、アルミ箔、金属製エンドレスベルト、金属製ドラムなどの支持体上にキャストして樹脂膜とする。支持体上で加熱することにより、部分的に硬化及び/または乾燥させるが、このとき熱風や遠赤外線輻射熱を与えればよい。または、支持体そのものを加熱してもよい。さらには、熱風、遠赤外線放射熱を与える手法と、支持体そのものを加熱する手法を組み合わせることができる。加熱によりキャストされた樹脂膜は、自己支持性のある半硬化フィルム、いわゆるゲルフィルムとなり、支持体より剥離される。このゲルフィルムは、ポリアミド酸からポリイミドへの硬化の中間段階にある、すなわち部分的にイミド化され自己支持性を有し、溶媒等の残揮発成分を含む。赤外線吸光分析法を用いて下記式

$$\text{イミド化率}(\%) = (A/B) \times 100 / (C/D)$$

(式中、A, B, C, Dは以下のものを表す。)

A: ゲルフィルムの1370cm⁻¹の吸収ピークの高さ

B: ゲルフィルムの1500cm⁻¹の吸収ピークの高さ

C: ポリイミドフィルムの1370cm⁻¹の吸収ピークの高さ

D: ポリイミドフィルムの1500cm⁻¹の吸収ピークの高さ

で算出されるイミド化率で、50%以上、好ましくは70%以上、最も好ましくは80%以上の範囲にある。上述の「部分的なイミド化」とは、この範囲にあることが好ましい。この範囲を下回ることにより、支持体よりゲルフィルムがはがれにくくなる、あるいは、自己支持性

に問題が生じる場合がある。

【0024】また、次式で表される、ゲルフィルムの残揮発成分率は、

$$(E-F) \times 100 / F \quad (\%)$$

(式中E、Fは以下のものを表す。)

E: ゲルフィルムの重量

F: ゲルフィルムを450℃で20分間加熱した後の重量

から算出され、この値が50～300%の範囲、好ましくは80～250%、最も好ましくは100～200%の範囲にある。この範囲のフィルムを用いることが好適であり、これより高い残揮発成分率であるゲルフィルムを用いると、自己支持性に乏しく、ゲルフィルムを加熱炉へ搬送する際に伸びたり破断するおそれがあり、安定的に生産することができない。また、これより低い残揮発成分率のゲルフィルムを用いると、所定の効果が発現しにくい傾向にある。

【0025】さらに前記ゲルフィルムを加熱して残存する溶媒を除去(乾燥)させるとともに硬化(イミド化)を完了させるわけであるが、乾燥および硬化時のゲルフィルムの収縮を回避するために、ゲルフィルムの端部をピンまたはテンタークリップ等でテンターフレームに把持しつつ、加熱炉へと搬送する必要がある。このとき、前記加熱炉における初期温度は、200～400℃であることが好ましく、さらには250～350℃の範囲にあると、所定の効果をより発揮し得る。これより高い温度範囲にあると、急激な加熱により、フィルムが炉内で破断する。あるいは、溶媒等の残揮発成分の突沸によりフィルム表面に発泡状の欠陥が生ずる恐れがある。またこれより低い温度範囲にあると、所定の効果を発現し難い。

【0026】上述の通り本発明者らは、ゲルフィルムの残揮発成分率と、テンター加熱炉の初期温度設定を特定の範囲内でコントロールすることが、最終的に得られるポリイミドフィルムの弾性率および線膨張係数に直接的に効果をもたらすことを見出したわけである。さらに、ゲルフィルムの破断やフィルム表面の発泡を避け生産性を損なうことなくこれらの効果を最も発揮するための詳細は以下のとおりとなる。

【0027】上述の好適な範囲の残揮発成分率のうち比較的低い残揮発成分率、すなわち50～150重量%、より好ましくは80～150重量%、最も好ましくは100～150%の範囲にある場合、テンター加熱炉における初期温度は250～400℃、好ましくは300～400℃、最も好ましくは350～400℃の範囲に設定すると良い。この場合のゲルフィルムは残揮発成分が低く、自己支持性に優れるため、フィルムの破断や残揮発成分の突沸が起こり難く、テンター加熱炉の初期温度を高く設定することが出来る。

【0028】一方、上述の好適な範囲の残揮発成分率の

うち比較的高い残揮発成分率、すなわち150～300重量%、より好ましくは150～250重量%、最も好ましくは150～200重量%の範囲にある場合、テンター加熱炉における初期温度は200～350℃、好ましくは200～300℃、最も好ましくは200～250℃の範囲に設定すると良い。この場合のゲルフィルムは残揮発成分が多く、自己支持性に劣るため、生産性を落とさず本発明の効果をj得るにはテンター加熱炉の初期温度を上記好適な範囲のうち比較的低めに設定すればよい。

【0029】ゲルフィルムの残揮発成分率とは、ポリイミド樹脂の種類、厚み、用いる溶媒、支持体での加熱時間および加熱能力などによりある程度制約を受けるものであるが、いずれにせよ、上述の通りの好ましい範囲内で残揮発成分率を制御した上、テンター加熱炉における初期温度を定めればよい。

【0030】その後、最終的には450～600℃、好ましくは500～600℃の温度で15～400秒間加熱する工程を経て、本発明にかかるポリイミドフィルムの製造方法が構成される。この加熱炉においては、上記好ましい範囲の温度、いわゆる最高焼成温度に至るまで、連続的に(無段階に)昇温していく構造のもの、あるいは段階的に昇温していく構造のものがとりうるが、両者に本質的な相違はなく、いずれの場合にも加熱開始温度を前述した好適な範囲に設定することが肝要である。

【0031】以上のようにして製造されたポリイミドフィルムは、同一の原料(前駆体であるポリアミド酸を同じくする)を用いる他の製膜方法で得られるポリイミドフィルムと比して、複屈折が大きく、高弾性かつ低線膨張係数を達成できる。より詳しくは、本発明の方法によれば、生産性を損なうことなく、弾性率を1.0GPa以内および線膨張係数を4ppm以内の範囲で向上させることが出来る。従って、本発明によれば、益々高精密化されるフレキシブルプリント配線板のベースフィルム、カバーレイフィルム、あるいはTAB用キャリアテープのベースフィルムとして好適に用いられるポリイミドフィルムを得ることが出来る。

【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。

【0033】なお、ポリイミドフィルムの弾性率および抗張力はJIS C-2318に基づき評価した。

【0034】線膨張係数の測定は、理学電気製の熱物理試験機TMA-8140を用いた。先ず10℃/分の条件で室温から400℃まで昇温したのち室温まで一旦冷却を行った。再度同条件にて昇温し、100～200℃の温度範囲の線膨張係数を求めた。

【0035】また、本発明でいう複屈折とは、フィルム面内の任意の方向の屈折率と厚み方向の屈折率の差であり、下式で与えられる。

【0036】複屈折 $\Delta n = (\text{面内方向の屈折率} N_x) - (\text{厚み方向の屈折率} N_z)$

具体的な測定方法を簡単に例示すると、図1のとおりであるが、フィルム試料1をくさび形2に切り出し、くさびの底面すなわちフィルム面に平行からナトリウム光4を当て、偏光顕微鏡で観察すると干涉縞5が見られる。この干涉縞の数を n とすると、複屈折 Δn は、

$$\Delta n = n \times \lambda / d$$

で表される。ここで、 λ はナトリウムD線の波長589nm、 d は試料の幅(nm)である。詳しくは「新実験化学講座」第19巻(丸善(株))などに記載されている。

【0037】(比較例1)ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジアミンをモル比で4/3/1の割合で合成したポリアミド酸の18.5wt.%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液100gに無水酢酸35gとイソキノリン5gを混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ400 μ mの樹脂膜となるよう流延塗布した。

攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。この樹脂膜を100℃で120秒間加熱したのち、アルミ箔より引き剥がし、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このときゲルフィルムの残揮発分含率は160%、イミド化率81%であった。その後、ゲルフィルムの端部をピンフレームに固定し、150℃、250℃、450℃、500℃で各30秒間加熱して厚さ25 μ mのポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの物性を表1に示す。

【0038】(比較例2)ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジアミンをモル比で4/3/1の割合で合成したポリアミド酸の18.5wt.%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液100gに無水酢酸40gとイソキノリン8gを混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ400 μ mの樹脂膜となるよう流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。この樹脂膜を140℃で150秒間加熱したのちアルミ箔より引き剥がし、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このときゲルフィルムの残揮発分含率は35%、イミド化率92%であった。その後、ゲルフィルムの端部をピンフレームに固定し、350℃、400℃、450℃、500℃で各30秒間加熱して厚さ25 μ mのポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの物性を表1に示す。

【0039】(実施例1)比較例1と全く同一の方法で

得られる、残揮発成分率160%、イミド化率81%のゲルフィルムを用い、その端部をピンフレームに固定し、350℃、400℃、450℃、500℃で各30秒間加熱して、厚さ25 μ mのポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの物性を表1に示す。

【0040】(比較例3)p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)/ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジアミンをモル比で3/1/3/1の割合で合成したポリアミド酸の18.5wt.%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液100gに無水酢酸35gと β -ピコリン3.5gを混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ400 μ mの樹脂膜となるよう流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。この樹脂膜を90℃で120秒間加熱したのち、アルミ箔より引き剥がし、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このときゲルフィルムの残揮発分含率は140%、イミド化率80%であった。その後、ゲルフィルムの端部をピンフレームに固定し、180℃、370℃、520℃で各45秒間加熱して厚さ25 μ mのポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの物性を表2に示す。

【0041】(比較例4)p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)/ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジアミンをモル比で3/1/3/1の割合で合成したポリアミド酸の18.5wt.%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液100gに無水酢酸35gと β -ピコリン4.2gを混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ400 μ mの樹脂膜となるよう流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。この樹脂膜を90℃で120秒間加熱したのち、アルミ箔より引き剥がし、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このときゲルフィルムの残揮発分含率は33%、イミド化率95%であった。その後、ゲルフィルムの端部をピンフレームに固定し、350℃、450℃、520℃で各45秒間加熱して厚さ25 μ mのポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの物性を表2に示す。

【0042】(実施例2)比較例3と全く同一の方法で得られる、残揮発成分率140%、イミド化率80%のゲルフィルムを用い、その端部をピンフレームに固定し、350℃、400℃、450℃、520℃で各45秒間加熱して、厚さ25 μ mのポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの物性を表2に示す。

【0043】

【表1】

	比較例1	比較例2	実施例1
残揮発成分率 (%)	160	35	160
加熱開始温度 (°C)	150	350	350
複屈折	0.12	0.13	0.15
弾性率 (GPa)	4.0	4.1	4.5
抗張力 (MPa)	270	277	328
線膨張係数 (ppm)	18.8	15.9	14.0

【0044】

* * 【表2】

	比較例3	比較例4	実施例2
残揮発成分率 (%)	140	33	140
加熱開始温度 (°C)	180	350	350
複屈折	0.13	0.13	0.18
弾性率 (GPa)	4.6	4.9	5.4
抗張力 (MPa)	300	304	319
線膨張係数 (ppm)	15.0	14.5	13.3

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、モノマー成分を増やす、高価な剛直モノマーを導入するあるいは煩雑な延伸設備を導入するなどなく従来の技術にはない方法により高い弾性率と低線膨張係数を具備するポリイミドフィルムを安価かつ安定して提供することが出来る。本発明により、フレキシブルプリント配線板やTAB用キャリアテープまたはフレキシブルプリント配線板用カバーレイフィルム等、精密な寸法精度の求められる用途に好適に※30

※使用することができる。

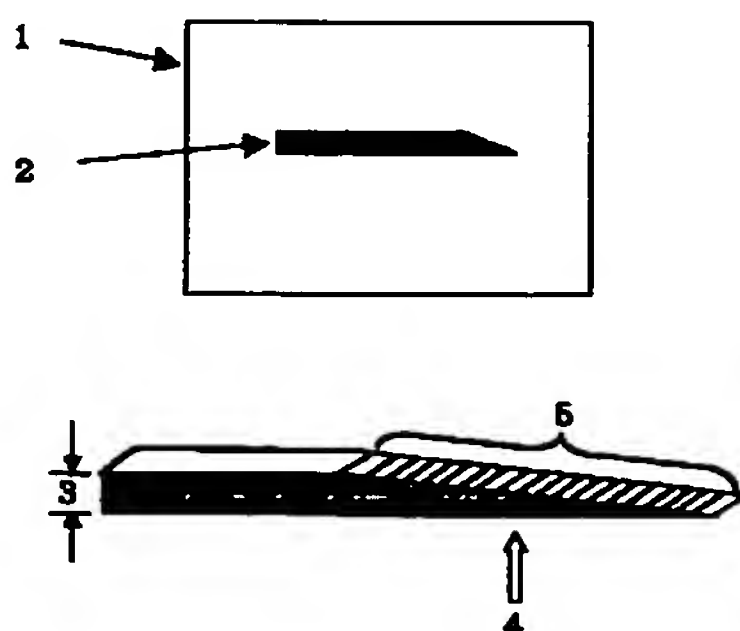
【図面の簡単な説明】

【図1】複屈折測定の概要である

【符号の説明】

- 1 フィルム面
- 2 くさび形試料
- 3 試料厚みd
- 4 ナトリウム光の入射方向
- 5 干渉縞

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08L 79:08

識別記号

FI

C08L 79:08

テマコード (参考)

Fターム(参考) 4F071 AA60 AF01 AF20Y AF35Y
AF62Y AH12 BA02 BB02
BC01
4F205 AA40 AC05 AE01 AG01 AH33
AP05 GA07 GC06 GE10 GE24
GF24 GN19 GN24 QW05 QW16